

高雄市立高雄高級中學 函

地址：80748高雄市三民區建國三路50號
承辦單位：教務處
承辦人：鄭任君
電話：07-2862-550轉386
傳真：07-2868059
電子信箱：chem@mail.kshs.kh.edu.tw

受文者：誠正中學桃園分校

發文日期：中華民國109年9月9日

發文字號：高市雄中教字第10970665500號

速別：普通件

密等及解密條件或保密期限：

附件：(40654589_10970665500A0C_ATTCH5.pdf、40654589_10970665500A0C_ATTCH6.pdf)

主旨：檢送大學入學考試中心與普通型高級中等學校化學學科中心共同辦理「化學科探究與實作工作坊（I）、（II）」，建請惠允出席教師公（差）假出席，請查照。

說明：

一、目的：藉由實作的方式讓高中教師了解探究的精神與意義，本系列研習共辦理兩場，欲參加之教師擇一報名即可。

（一）辦理單位：國立臺灣大學化學系、大學入學考試中心、普通型高級中等學校化學學科中心。

（二）講師：國立臺灣大學化學系 余瑞琳 講師。

（三）參與對象：全台各校高中化學教師，每場次40位，2人一組。

（四）舉辦場次：

1、化學科探究與實作工作坊（I）



(1)日期：109年9月29日 (二)

(2)時間：13：30-17：00

(3)課程代碼：2913973【請至全國教師在職進修網報名】

2、化學科探究與實作工作坊 (II)

(1)日期：109年10月20日 (二)

(2)時間：13：30-17：00

(3)課程代碼：2913974【請至全國教師在職進修網報名】

(五)研習地點：臺大理學院思亮館一樓普化實驗A室(台北市大安區羅斯福路四段1號)。

(六)研習實驗：導電塑膠聚苯胺。

(七)實驗說明：學習以化學氧化法及電化學聚合法合成導電塑膠聚苯胺，並探討聚苯胺之導電性與電致變色的特性(詳細說明詳如公文附件)。

二、備註：

(一)建請同意核予貴校報名教師公(差)假出席。

(二)請詳閱本公文附件之實驗研習提醒說明。

(三)應新冠肺炎防疫，請與會人員攜帶口罩，並實施量體溫措施，若身體有異狀者請勿進入會場，敬請師長協助配合。

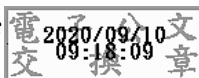
(四)本研習差旅費由大學入學考試中心支付，請盡可能索取高鐵來回購票證明，或於研習後三日內寄回高鐵票根，逾期將以台鐵費用報支。

(五)響應紙杯減量，請自備環保杯。

(六)如有疑義，請逕洽本案聯絡人：化學學科中心鄭任君助理（電話：07-2868-059；電子郵件：chem@mail.kshs.kh.edu.tw）。

正本：國立臺灣大學化學系(余瑞琳 教師)、種子教師群、臺北市高中群、新北市高中群、基隆市高中群、桃園市高中群、新竹縣市高中群、苗栗縣高中群、臺中市高中群、彰化縣高中群、南投縣高中群、雲林縣高中群、嘉義縣市高中群、臺南市高中群、高雄市高中群、屏東縣高中群、宜蘭縣高中群、花蓮縣高中群、臺東縣高中群、國立馬公高級中學、國立金門高級中學、國立馬祖高級中學、普通型高級中等學校化學學科中心（林威志教師、李麗偵教師、顏瑞宏組長、鄭任君專任助理）

副本：普通型高級中等學校化學學科中心



代理校長 顏 銘 賢

各位老師：

歡迎到化學系普通化學實驗室進行實驗探究與實作，希望大家有更多的教學交流與收穫。下列普化實驗相關須知，也請老師們多加配合。

臺大化學系普通化學教學組余瑞琳講師

(02-33661163, shirlin@ntu.edu.tw)

臺大化學系普通化學實驗室安全須知

1. 實驗前

- (1) 詳細閱讀實驗內容，注意所用藥品性質（如物性、化性及毒性等）。
- (2) 書寫預習報告規劃實驗流程，對於講義所提注意事項請特別留意，以免發生意外傷害。

2. 進入實驗室

- (1) 必穿著長褲、包腳鞋及全棉質實驗衣，長髮束紮；必全程配戴護目鏡保護眼睛，不可戴隱形眼鏡。
- (2) 實驗室為危害物質操作場所，不得於室內飲食，且手機必須關機。
- (3) 瞭解實驗室內安全設施位置及使用方法，如：滅火器、滅火毯、緊急沖眼淋水設備與急救箱等。

3. 實驗時

- (1) 取用藥品，應注意瓶上標示之藥品名稱以免錯取。
- (2) 取量不超過指定用量，以節約用藥、減少廢棄物污染。實驗室內每一件垃圾（含擦手紙）與廢液，和大家一樣，均需要花錢處理。
- (3) 使用藥杓或量筒取用藥品，不以手拿取藥品。
- (4) 秤取藥品後，請將天平清理乾淨；所取藥品若有剩餘，勿傾還原瓶。
- (5) 仔細觀察記錄反應所產生的現象，如顏色、沈澱、氣體、吸放熱等，有助於探究與討論。

4. 實驗結束

- (1) 指定回收之物品，請置於規定的器具中；廢液集中棄置於回收桶，不倒入水槽。
- (2) 將所用器材清洗乾淨放置整齊，整理實驗桌椅。

5. 實驗中若遇意外事件發生，應緊急應變處理並即刻報告指導教師。

- (1) 酸液或腐蝕性藥品沾染衣物或皮膚時應迅以清水洗滌。
- (2) 酸、鹼或腐蝕性藥品濺入眼中，當先用水沖洗至少10分鐘；情形嚴重者，經急救後須再轉送保健中心或醫院治療。
- (3) 皮膚被火灼傷，應立刻用大量水不斷沖洗至不再感覺灼熱；情形嚴重者，立刻送保健中心或醫院治療。

導電塑膠聚苯胺

臺大化學系普化教學組

一、目的：學習以化學氧化法及電化學聚合法合成導電塑膠聚苯胺，並探討聚苯胺之導電與電致變色的特性。

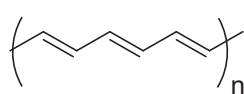
二、實驗技能：學習架設電解槽，操作直流電源供應器及使用三用電表等實驗技能。

三、原理：

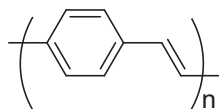
(一) 導電塑膠及導電原理

塑膠 (plastic)，意指一種可塑性高的聚合物 (polymer)，一般而言是生活中所熟知的絕緣材料，如導電的電線電纜是以塑膠裹覆來防範觸電。而導電塑膠，則是一種特別的塑膠，顧名思義就是能夠導電的高分子，這是將導體與塑膠兩種在理化性質上看似南轅北轍的物質特性結合，所發展出的新穎材料。

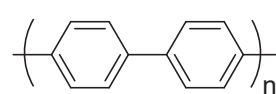
圖 1 列出數種常見能作為導電塑膠的高分子結構式。若歸納這些高分子的特性，會發現其主鏈 (backbone) 都具有一連串共軛雙鍵 (conjugated double bond) 結構，一般也稱為共軛高分子 (conjugated polymer)。



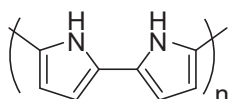
聚乙炔 (PA)
Polyacetylene



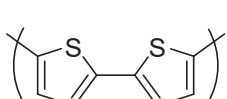
聚苯乙炔 (PPV)
Polyphenylvinylene



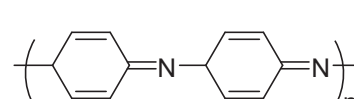
聚對苯 (PPP)
Poly-*p*-phenylene



聚吡咯 (PPy)
Polypyrrole



聚噻吩 (PTs)
Polythiophene



聚苯胺 (PANI)
Polyaniline

圖 1 常見之導電塑膠高分子結構

所謂共軛雙鍵，是指單鍵、雙鍵相互交錯、重覆排列的結構。共軛結構的存在是高分子能以導電的第一要件。由於共軛結構中高分子主鏈上一連串碳原子的 p 軌域有機會平行排列，而得以相互重疊，如圖 2 所示。越多 p 軌域平行排列，使 p 軌域重疊的範圍增大，如此一來，當有自由電子在這條高分子鏈上時，這些重疊的範圍便是自由電子能出現的區域，而如果在高分子的兩端給予電壓，自由電子就能在這些區域順著電動勢 (electromotive force) 移動。

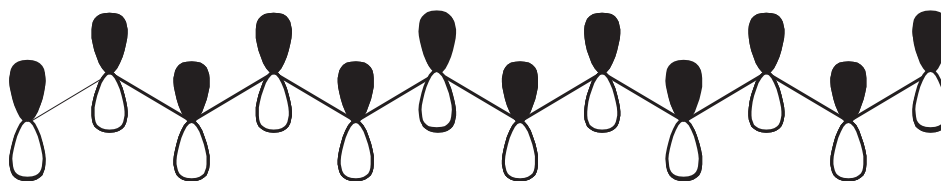


圖 2 平行排列的共軛雙鍵 p 軌域

(二) 導電塑膠聚苯胺

聚苯胺是以苯胺 (aniline) 為單體 (monomer) 所形成的聚合物。其製備方式一般分為化學氧化聚合及電化學聚合二類。由於氧化程度不同，一條聚苯胺高分子長鏈，有可能具備兩種單元，其一是相鄰兩苯胺單體以胺基 (氮原子以 sp^3 鍵結) 相接，形成如圖 3 中的 A 單元，即苯-苯還原形式，另一則是以亞胺基團 (氮原子以 sp^2 鍵結) 相接，形成 B 單元，也就是苯-醌氧化形式。一條聚苯胺高分子長鏈中，A 單元與 B 單元的比例不盡相同，隨其比例變化，可將聚苯胺分成三種不同形式，如表 1 所示。若高分子皆以還原形式單元相接 ($y = 0$)，則形成外觀為白色的聚苯胺 (leucoemeraldine，簡記為 LE)；然而若皆以氧化形式單元相接 ($x = 0$)，則形成外觀為紫色的聚對苯亞胺 (pernigraniline，簡記為 PNB)。若高分子氧化態居於完全還原與完全氧化形式之間 ($x > 0, y > 0$)，是為外觀呈綠/藍色的鹼式聚苯胺 (emeraldine base，簡記為 EB)。

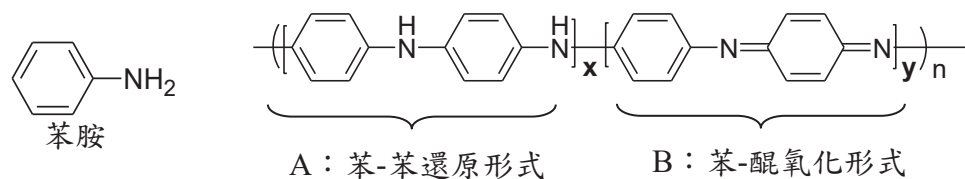


圖 3 苯胺單體及聚苯胺的兩種單元

表 1 不同形式聚苯胺及其性質⁽²⁾

名稱	氧化程度	顏色	性質
Leucoemeraldine (LE)	y = 0 (皆為還原形式)	無/白色	無導電性 (能隙 3~4 eV)
Emeraldine base (EB)	x > 0, y > 0 (兼具氧化、還原形式)	綠/藍色	無導電性 (能隙 3~4 eV)
Pernigraniline (PNB)	x = 0 (皆為氧化形式)	紫色	無導電性 (能隙 1.5~2.5 eV)

表 1 所列的三種形式聚苯胺與其他高分子相似，都不具導電性。然而，其能隙已經與一般所認知的半導體能隙相近；因此在材料特性上，聚苯胺也如半導體一般，能透過摻雜的過程降低價帶與傳導帶的能隙，來提高導電性。當 EB 形式的聚苯胺置放於酸性條件下，亞胺上的氮易被質子化（protonated，即酸摻雜），而形成綠色的聚苯胺鹽（emeraldine salt，簡記為 ES），如圖 4 所示。由於聚苯胺主鏈本身具備共軛雙鍵的結構，因此 ES 形式聚苯胺鹽會進一步形成一連串含自由基陽離子（radical cation）的共振結構，如圖 5 所示。藉由這些共振結構，氮原子上的自由基能在聚合物主鏈上移動，使其具備導電性。

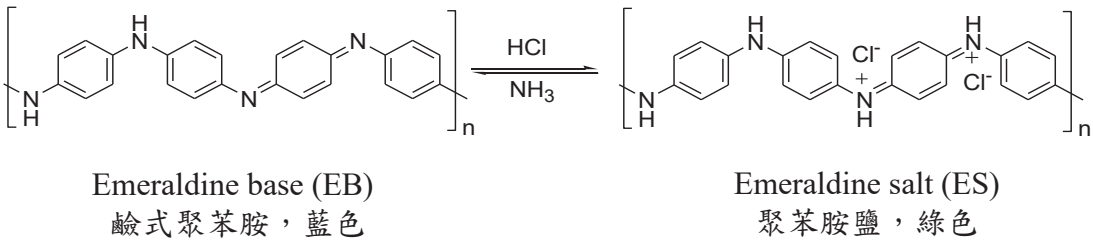


圖 4 鹼式聚苯胺的質子化反應

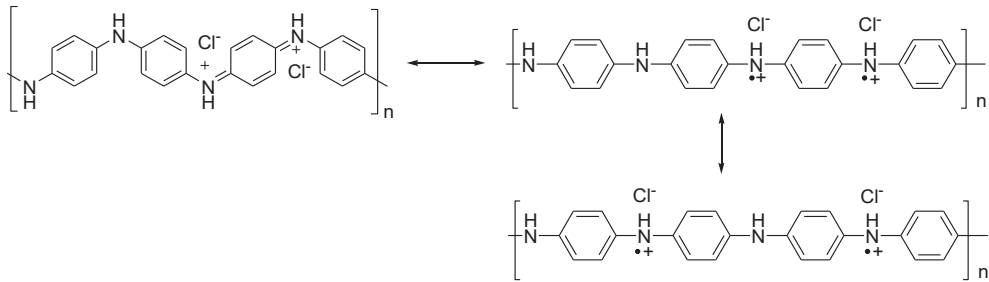


圖 5 聚苯胺自由基陽離子的共振

本實驗分為三部分，將以化學氧化聚合及電化學聚合兩種方法，製備 ES 形式聚苯胺，測試它們的導電性。同時，觀察聚苯胺之電致變色性 (electrochromism)。

1. 化學氧化聚合法製備聚苯胺：

利用化學氧化聚合法製備聚苯胺，最大的優點在於產率高。其製備過程中，苯胺先因氧化劑的添加而被氧化，進而進行聚合反應。所得產物為 ES 形式聚苯胺，因在水溶液中溶解度不佳而沉澱，故可利用過濾法收集產物。本實驗，以過硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 為氧化劑，過硫酸銨/苯胺的莫耳數比為 1.25 時，能得最佳的聚合效果。其化學反應如圖 6 所示。

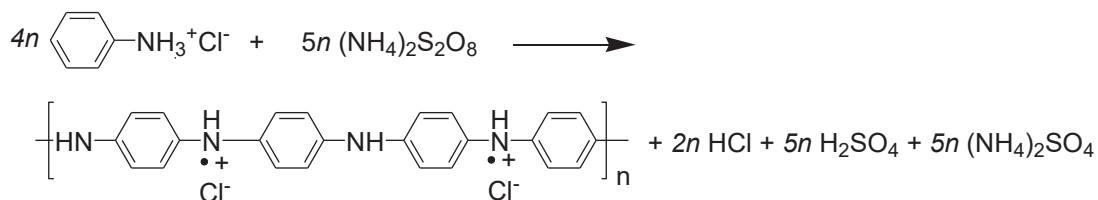


圖 6 以過硫酸銨氧化聚合苯胺鹽之化學反應

2. 電化學聚合法製備聚苯胺：

電化學聚合法製備聚苯胺的原理類似電解電鍍，是在電極表面進行氧化還原反應。將導電玻璃置於陽極（正極），利用電解酸性苯胺鹽水溶液，使苯胺於陽極因失去電子而氧化形成自由基陽離子，進一步發生聚合，所產生之不溶性聚苯胺產物，則覆蓋於陽極的導電玻璃上。

3. 電致變色：

如果進一步將覆蓋著聚苯胺薄膜之導電玻璃改為連接於負極，進行還原反應，則可觀察這層薄膜隨還原程度的不同，呈現不同的顏色，這樣的現象我們稱之為電致變色，意即藉由外加電壓來改變物種的顏色。

四、儀器與材料：

直流電源供應器與鱷魚夾連接線、三用電表與鱷魚夾連接線、雙頭鱷魚夾連接線、LED 燈、長條濾紙（2 cm × 4 cm，1 片）、導電玻璃（2 cm × 2 cm，1 片）、載玻片、導電用銅線（2 條）、長尾夾（2 個）、鑷子、膠帶、計時器、吹風機、直尺、50 mL 燒杯（3 個）、30 mL 燒杯（3 個）。

五、藥品：

0.4 M 苯胺鹽酸溶液 (aniline hydrochloride, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$)

0.5 M 過硫酸銨溶液 (ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)

0.5 M 苯胺硫酸溶液 (aniline hemisulfate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)

95%酒精 (ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

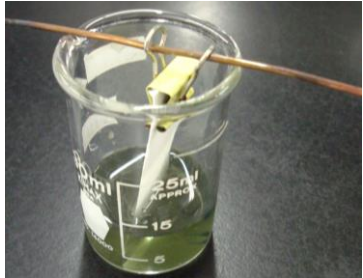
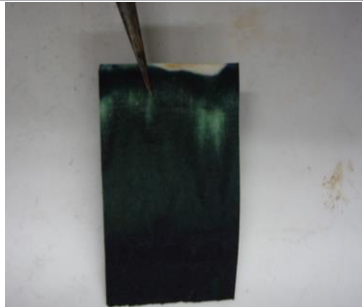
20%食鹽水溶液 (sodium chloride, NaCl)

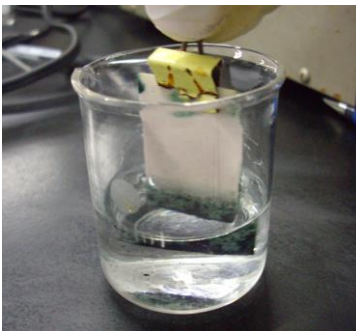
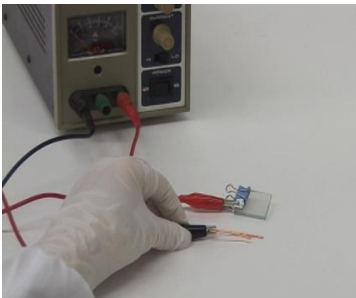
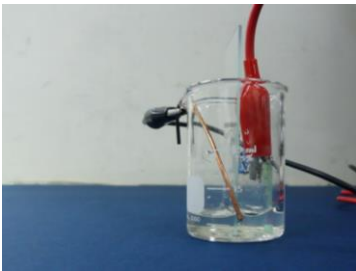
pH 2.5 鹽酸水溶液

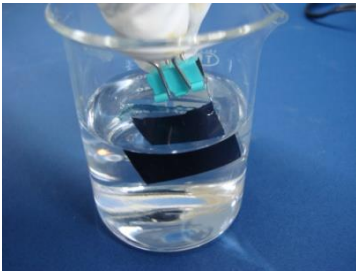
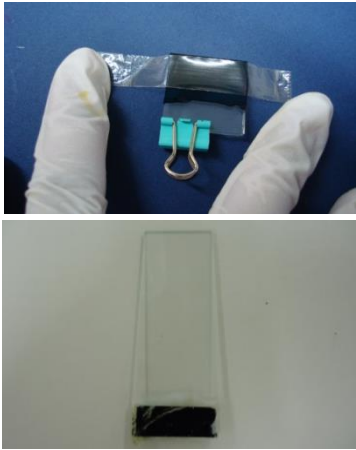
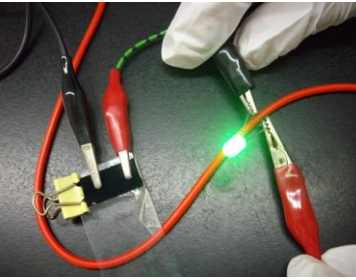
六、實驗步驟：

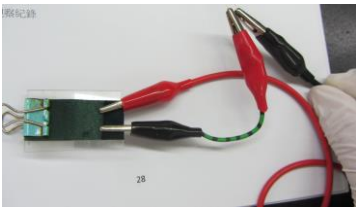
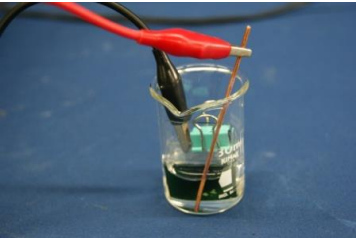
★ 實驗示範影片：<http://www.youtube.com/user/ntuchemistrylab>

★ 本實驗反應物可自皮膚吸入，務必戴上乳膠手套。

步驟	圖例
(一) 化學氧化法製備聚苯胺	
準備試藥： (1) 準備一片濾紙以長尾夾住作為拿取處。 1. (2) 取約 5 mL 苯胺鹽酸溶液置於 30 mL 燒杯中，加入 5 mL 之過硫酸銨溶液，以玻璃棒攪拌均勻。	
合成綠色聚苯胺鹽 (ES)： 2. 盡快將濾紙懸吊浸於燒杯之反應溶液中，讓產物逐漸聚合塗布於濾紙上。過程中觀察記錄溶液顏色的變化。	
完成聚合反應： 3. 聚合反應進行約 5 分鐘溶液呈現黏稠狀後，取出濾紙，觀察聚苯胺聚合及塗布於濾紙之程度與顏色。	

4.	清洗與乾燥聚合產物： 將塗覆聚苯胺之濾紙浸入於 pH 2.5 鹽酸溶液中清洗；再浸入去離子水中清洗後，以吹風機吹乾，留待後續進行導電性測試。 註 1：以 50 mL 燒杯分別裝取約 20 mL 之 pH 2.5 鹽酸溶液及去離子水，作為反覆浸洗用。 註 2：勿用手直接抓取濾紙以免碰觸到藥品。	
(二) 電化學法合成聚苯胺		
5.	清洗導電玻璃： 以公用培養皿裝盛約 10 mL 之 95%酒精，將導電玻璃浸入酒精中清洗，以鑷子夾取出；再以去離子水沖洗乾淨，置放於乾淨的紙巾上沾擦乾。	
6.	連接直流電源（圖 7(a)）： 以長尾夾固定導電玻璃作為拿取處；以鱷魚夾線連接至直流電源供應器： (1) 正極（紅端）：接導電玻璃進行氧化反應。 (2) 負極（黑端）：接銅線。	
7.	架設裝置： 取約 7 mL 之苯胺硫酸溶液於 30 mL 燒杯，再將導電玻璃與銅線放置於苯胺硫酸溶液中，以載玻片隔開二電極，以避免碰觸造成短路。	
8.	進行電氧化聚合： 打開直流電源供應器開關，交互調整電壓及電流調控鈕，以約 3 V 電壓進行電化學聚合反應 3~5 分鐘，觀察記錄導電玻璃上聚合反應顏色變化。 註：使用前應先檢查直流電源供應器電源已關閉，所有電壓及電流調控鈕均在歸零狀態。	 3 V 電壓

9.	清洗及乾燥聚合產物： 取出導電玻璃，依序於 pH 2.5 鹽酸溶液及去離子水中浸洗。 以吹風機將覆蓋於導電玻璃上之產物吹乾。	
10.	製作聚苯胺膠帶（圖 7(b)）： 取一段膠帶，貼在導電玻璃之聚苯胺上並以手指來回壓按，讓聚苯胺緊緊黏附於膠帶上。 取下黏附著聚苯胺之膠帶，固定於載玻片上，以進行後續之導電試驗。 注意：避免膠帶上黏附的聚苯胺產生裂痕，勿以指甲操作，而影響導電性。	
（三）聚苯胺之導電特性		
11.	LED燈測試導電性： (1) 以雙頭鱷魚夾連接線依序連接直流電源供應器、聚苯胺膠帶及 LED 燈。 (2) 打開直流電源供應器開關，調整至適當之電壓，觀察 LED 燈是否發出亮光並記錄電壓數值。	
12.	電化學聚合法聚苯胺之電阻測試： 以鱷魚夾連接附有聚苯胺之膠帶及三用電表，量測電阻值。 註 1：每次測量電阻，應固定鱷魚夾所夾深度與間距（約 1 cm）。 註 2：三用電表之使用： (1) 黑色接線插於『COM』共用插孔。 (2) 紅色接線插接於右側 Ω 插孔。 (3) 中央功能排檔轉至「Ω 區」的最大範圍，再依實測值遞減至最佳測量範圍。	

13.	化學氧化法聚苯胺導電性測試： 重複上述步驟11及12，測試吸附化學氧化法聚苯胺濾紙之（1）LED燈導電性及（2）電阻測試。	
(四) 電致變色試驗		
14.	準備電解液： 以 30 mL 燒杯裝取約 7 mL 之 20% NaCl。	
15.	進行電化學還原： (1) 將經膠帶黏貼除聚苯胺後之導電玻璃，改為與直流電源供應器之負極（黑端）連接以進行還原反應，銅線與正極（紅端）連接。 (2) 二者置於 NaCl 溶液中，慢慢調高電壓，以約 1.5 V 電壓供電，觀察殘餘在導電玻璃上之聚苯胺顏色變化。	
(五) 實驗結束後處理		
16.	整理器材： 實驗結束後，使用去離子水將直流電源供應器、三用電表連接線的鱷魚夾擦拭乾淨，以避免沾附的藥品造成鱷魚夾生鏽。 實驗器材收拾整齊，歸回原位。	
17.	廢液回收： 實驗廢液倒入指定的廢液回收瓶中。使用過之導電玻璃、金屬銅導線等回收。 各項玻璃器材清洗乾淨，整理擦拭實驗桌後，完成實驗。	

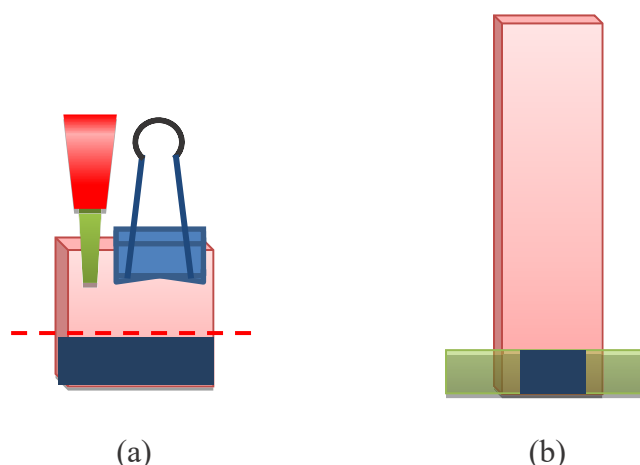


圖 7 (a)導電玻璃與聚苯胺，(b)黏附聚苯胺之膠帶固定於載玻片

七、參考資料：

1. 蔡蘊明(譯), “2000 年諾貝爾化學獎”。
<http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/lecture/nobel.htm>.
2. B. C. Sherman, W. B. Euler, and R. R. Force, *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71, A94.
3. R. Blair, H. Shepherd, T. Faltens, P. C. Haussmann, R. B. Kaner, S. H. Tolbert, J. Huang, S. Virji, and B. H. Weiller, *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 1102.
4. H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, and K. Ohshima, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 1067.

八、教學說明與記源

本實驗歷經臺大普化教學組 3~4 年的試作、實作及改進，才完成目前的實驗架構，還有改進空間！藉由實作，一窺新穎材料之發展和應用。

實驗發展初始由林雅凡博士（現任教高雄醫學大學）協助撰寫實驗原理。余瑞琳講師與歷任普化實驗黃靖雅、杜鳳祺、洪笠軒及張鳳書助教等試作改進實驗及製作多媒體教材。鄭淑芬、蔡蘊明及林萬寅教授協助校閱修訂文稿。教育部補助經費拍製實驗示範影片：<http://www.youtube.com/user/ntuchemistrylab>。

姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

導電塑膠聚苯胺

一、實驗數據與結果

(一) 聚苯胺導電性測試

聚苯胺 製程	成品外觀	LED 測試		電阻	
		電夾距離/ 深度	燈亮 電壓	電夾距離/ 深度	聚苯胺
化學氧化 聚合					
電化學 聚合					

(二) 電致變色測試

還原電壓 (V)	反應時間 (min)	導電玻璃 外觀變化	銅線 外觀變化	氯化鈉溶液 顏色變化

二、問題與討論：

1. 化學氧化聚合法合成導電塑膠聚苯胺之實驗，有哪些可以探究之變因？
2. 電化學聚合法合成導電塑膠聚苯胺之實驗，有哪些可以探究之變因？
3. 除了 LED 燈發光，測試導電塑膠聚苯胺導電性，還有哪些可用之方法？
4. 本實驗所合成之聚苯胺，可以有哪些生活應用？